

УДК 678:66.091

## ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЭТАПОВ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ КАУЧУКА СКС-30 АРКМ-15 С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ N234

**Каблов В.Ф., Куракин А.Ю., Александрина А.Ю.**

*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Волжский, e-mail: kurakinayu@gmail.com*

Настоящая статья посвящена исследованию стадий смешения каучука СКС-30 АРКМ-15 и технического углерода N234 в модельной резиновой смеси. В процессе смешения проводили изменение следующих показателей: крутящий момент, размах крутящего момента, температура резиновой смеси. С целью уменьшения шума полученные данные обработали путем расчета экспоненциально взвешенного скользящего среднего. В зависимости от продолжительности смешения проводили измерение показателей качества диспергирования на приборе DisperTester-3000 в соответствии с ISO 11345 и ASTM D2663; определяли на приборе RPA-2000 действительную, мнимые части комплексного модуля сдвига и работу, затраченную на разрушение сетки наполнителя. Стадии смешения, определенные различными методами, коррелируют между собой. Установлены характерные точки процесса смешения на зависимостях крутящего момента, температуры и размаха крутящего момента.

**Ключевые слова:** каучук, технический углерод, стадии смешения, крутящий момент, размах крутящего момента, действительная часть динамического модуля, температура резиновой смеси, количество связанного каучука, продолжительность смешения

## STUDY OF THE MAIN STAGES OF THE MIXING PROCESS OF MODEL MIXTURE SBR-1706 WITH N234

**Kablov V.F., Kurakin A.Y., Aleksandrina A.Y.**

*Volzhsky Polytechnical Institute (branch of) State Educational Institution of Higher Professional Education «Volgograd State Technical University», Volzhsky, e-mail: kurakinayu@gmail.com*

This article is dedicated to the study of the mixing stages of model mixture SBR-1706 with N234. The changes of torque, bandwidth and temperature of rubber composition in the process of mixing were measured. In order to reduce noise of data exponentially weighted moving average is processed. Depending on the length of the mixing cycle the quality of dispersion measured on the instrument DisperTester-3000 in accordance with ISO 11345 and ASTM D2663; on RPA-2000 the real, the imaginary parts of the complex shear modulus and work expended on the destruction of the mesh of filler were measured. Stage of mixing process measured by different methods were correlated. The characteristic points of mixing process on the curves of torque, temperature and bandwidth were described.

**Keywords:** rubber, carbon black, mixing stages, torque, bandwidth, duration of mixing, quality of mixing, dynamic storage modulus, temperature of rubber composition, amount of connected rubber

Смешение эластомера с наполнителем является, как правило, наиболее продолжительной и энергоемкой частью процесса изготовления резиновых смесей. Интенсивность процесса смешения и его характеристики зависят от большого количества факторов, главными из которых являются:

- природа и реологические свойства эластомера;
- дисперсность, физико-химическая природа поверхности наполнителя;
- содержание (дозировка) наполнителя в смеси;
- температурно-деформационные параметры процесса.

Общим для всех наполнителей является наличие в процессе их смешения с каучуком трех последовательных стадий:

- внедрение наполнителя в эластомер;
- равномерное распределение наполнителя в объеме смеси;
- диспергирование агломератов наполнителя в эластомере.

Для производства резиновых смесей стабильного и высокого уровня качества необходимо реализовать все вышеперечисленные последовательные стадии в процессе смешения.

Существует множество методов, характеризующих прямо [1, 2] качество диспергирования технического углерода (ТУ), но для характеристики этапов смешения каучука с ТУ необходимо прерывание процесса смешения, что усложняет определение и вносит ошибку в эксперимент. Определение этапов смешения непосредственно в процессе [3–6, 10] возможно при регистрации следующих параметров: крутящего момента на валу ротора, температуры, разброса крутящего момента или электропроводности резиновой смеси; по литературным данным возможно определение времени ВИТ (black incorporation time) – времени окончания процесса диспергирования ТУ. Стоит также отметить, что неоднократно в литературе предпринимались попытки

описания кинетики смешения каучука с ТУ при помощи уравнения реакции первого порядка [6, 7, 8], но предложенные уравнения не получили широкого распространения и характеризовали только взаимодействие каучука и ТУ.

### Материалы и методы исследования

В лабораторных условиях подобрана рецептура резиновой смеси на основе 100 массовых частей бутадиен-стирольного каучука эмульсионной полимеризации марки СКС-30 АРКМ-15 и 65 массовых частей технического углерода марки N234.

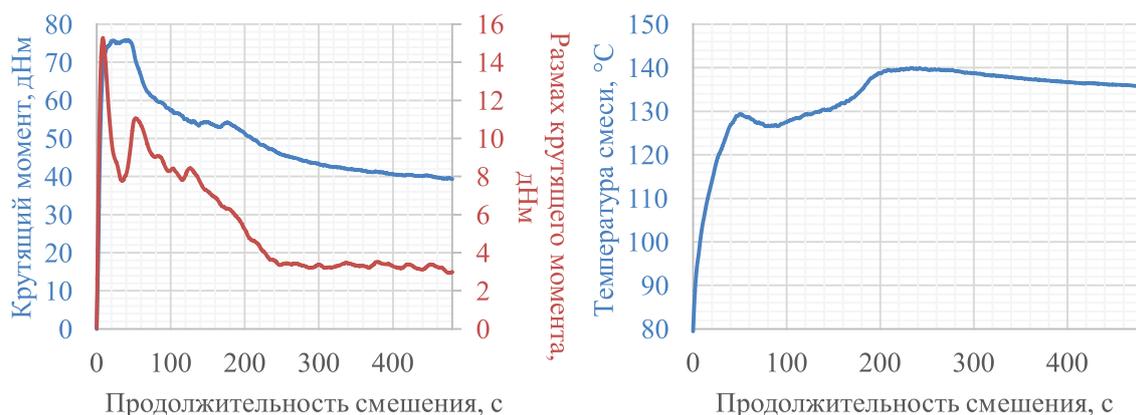


Рис. 1. Зависимость технологических параметров процесса смешения от времени смешения с начала цикла

Изготовление резиновых смесей осуществлялось в смесительной приставке к пластографу фирмы Brabender при следующих условиях: коэффициент заполнения  $K_3 = 0,80$ ; начальная температура стенок камеры –  $80^\circ\text{C}$ , скорость вращения роторов в цикле смешения –  $60 \text{ мин}^{-1}$ , общая продолжительность цикла смешения под давлением – 8 минут.

После выгрузки резиновая смесь подвергалась листованию на вальцах при величине зазора между валками вальцев 4 мм и четырехкратном пропуске смеси через зазор.

Определяли следующие показатели резиновых смесей:

1. Технологические характеристики в процессе смешения определяли с помощью прибора Plastograph фирмы Brabender: крутящий момент на валу ротора, размах крутящего момента, температура резиновой смеси. Для снижения уровня шума показатели подвергались математической обработке путем расчета экспоненциально взвешенного скользящего среднего.

2. Структурно-дисперсные параметры  $X$  и  $Y$  определяли с помощью прибора Dispertester-3000 в соответствии с ISO 11345 и ASTM D2663-14. По десятибалльной шкале параметр  $X$  характеризует качество смешения по сравнению с эталоном, а параметр  $Y$  характеризует наличие частиц наполнителя более 23 мкм.

3. Вязкоэластические свойства и динамические показатели определяли с помощью прибора RPA-2000.

4. Количество связанного каучука определяли в соответствии с отраслевой методикой «Методика определения геля «каучук – технический углерод» в невулканизованных смесях, наполненных ТУ».

### Результаты исследования и их обсуждение

Полученные зависимости крутящего момента и температуры смеси, размаха крутящего момента от времени смешения представлены на рис. 1. На каждой из представленных зависимостей отмечены характерные точки, в которых происходит значительное изменение свойств резиновой смеси: крутящий момент – 46 и 176 с; температура – 50, 92, 188, 256 с; размах крутящего момента – 52, 128, 246 с.

Необходимо отметить, что до 50 секунды технический углерод не полностью внедрен в каучук и присутствует в камере резиносмесителя в свободном виде.

На кривой зависимости крутящего момента от времени отмечен второй максимум, который принято считать временем [8, 9] внедрения наполнителя и обозначать его как  $\tau_{\text{внт}}$ . Этот показатель является одной из основных характеристик технологичности каучуков и наполнителей в процессе их смешения, а также широко используется при оценке технологичности рецептур резиновых смесей, оптимальности построения цикла смешения и температурно-деформационных параметров этого процесса.

Анализ данных качества диспергирования (рис. 2) показал, что после 210 секунды, что соответствует выходу из второго максимума на кривые изменения крутящего момента (рис. 1), скорость образования связанного каучука снижается (наблюдается уменьшение наклона кривой), а после 300 секунд количество связанного каучука становится постоянным. Изменение параметра диспергирования  $X$  со временем уменьшается после достижения 270 секунд, что достаточно хорошо согласуется

со временем начала снижения температуры резиновой смеси. После достижения времени в 180 секунд показатель качества диспергирования  $\bar{Y}$  не претерпевает значительных изменений, следовательно, после 180 секунд частицы размером более 23 мкм в смеси практически отсутствуют, это можно идентифицировать по изменениям на зависимостях крутящего момента и температуры от времени (рис. 1).

Известно, что максимальное значение модуля накопления характеризует жесткость сетки наполнителя в матрице каучука, а также величину взаимодействия наполнитель – наполнитель [6, 11] во время смешения. Анализ полученных результатов показал (рис. 3), что величина максимального значения модуля накопления остаётся постоянной в промежутке с 50 по 120 секунд (сетка наполнителя постоянной жесткости). Однако после 270 секунд наклон зависимости уменьшается, что говорит об уменьшении скорости диспергирования, следовательно, скорость разрушения сетки наполнителя снижается. Минимальное значение модуля накопления при сдвиге характеризуется суммой показателей, состоящей из модуля накопления ненаполнен-

ной резиновой смеси, гидродинамического эффекта наполнителя и прочными связями каучук – наполнитель (окклюдирующий в структуре наполнителя каучук, каучук в псевдостеклообразном состоянии на поверхности наполнителя) [11, 12]. Из представленного графика видно, что данная величина выходит на постоянный уровень после 240 секунд смешения, т.е. к этому времени количества окклюдирующего и связанного каучука в резиновой смеси являются постоянными. Полученные данные по времени согласуются с характерными точками, отмеченными на графиках зависимости крутящего момента и амплитуды колебаний крутящего момента от продолжительности смешения. Значение работы деформации, затраченной на разрушение связей наполнитель – наполнитель в условиях деформации сдвига, после 240–270 секунд остается постоянным, что характеризует окончание процесса диспергирования технического углерода в матрице каучука. Следовательно, время окончания процесса диспергирования технического углерода можно определить по графикам размаха крутящего момента и температуры смеси от продолжительности смешения.

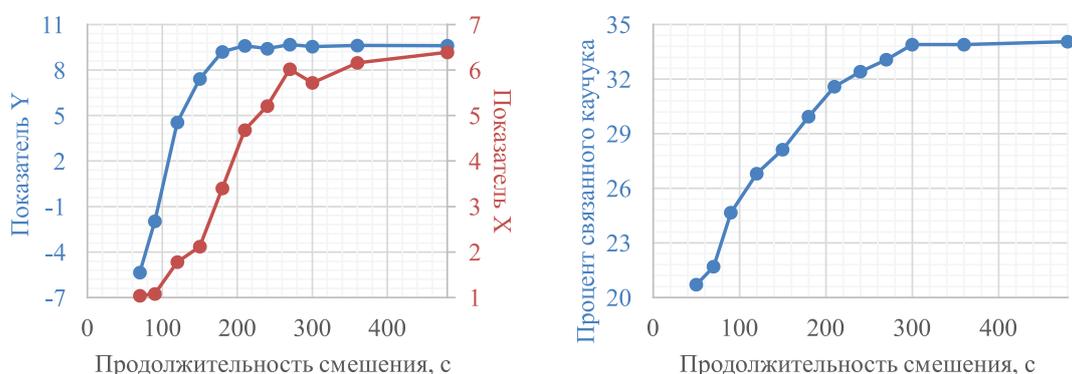


Рис. 2. Зависимость параметров качества диспергирования (Показатели X, Y, процент связанного каучука) и работы, затраченной на разрушение сетки наполнителя, от продолжительности смешения

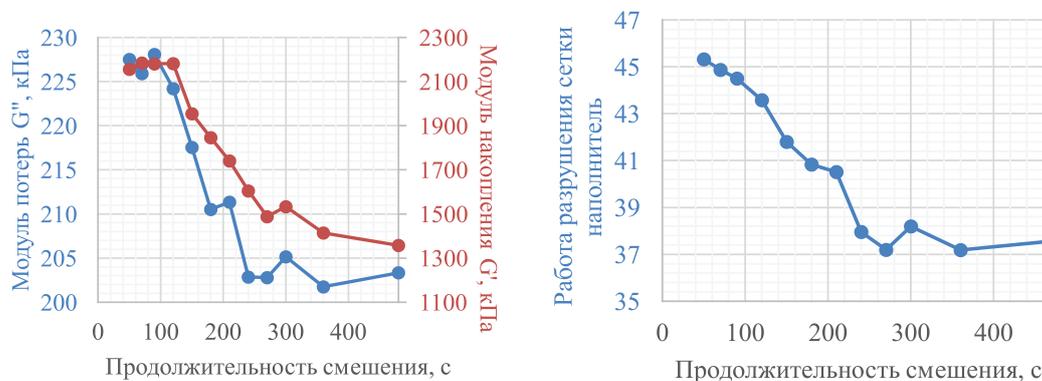


Рис. 3. Зависимость показателей качества смешения полученных на приборе RPA от продолжительности смешения

Суммируя все полученные результаты, можно на графических зависимостях крутящего момента, температуры и амплитуды колебания крутящего момента от времени смешения охарактеризовать все изменения на данных графических зависимостях. На всех зависимостях отчетливо виден момент, демонстрирующий, что в камере смесителя нет свободного технического углерода – 50 секунд. Но процесс внедрения каучука в структуру технического углерода не заканчивается и продолжается до 120 секунд, происходит заполнение структурных пустот технического углерода каучуковой матрицей [13, 14]. До 180 секунд преобладающим диспергированием является макродиспергирование, диспергирование частиц размером более 23 мкм, об окончании данного процесса можно судить по зависимостям крутящего момента и температуры (максимальная скорость роста температуры). По окончании процесса макродиспергирования до 240 секунд протекает процесс микродиспергирования; об окончании данного этапа диспергирования можно узнать по началу снижения температуры или по выходу размаха крутящего момента на постоянное значение. Дальнейший процесс простого смешения – гомогенизации протекает до 300 секунд, но возможности обнаружить его окончание в процессе смешения на Plastograph фирмы Vrabender нет.

### Выводы

По результатам проведенной работы установлена взаимосвязь между характерными участками, полученными на кривых изменения крутящего момента, размаха крутящего момента и температуры смеси в процессе изготовления резиновой смеси с формированием её структуры и свойств.

### Список литературы

1. Hess, W.M. Characterization of dispersion // Rubber chemistry and technology. – 1991. – № 64. – P. 386–449.
2. Rubber technologist's handbook: in 2 volume. / Edited by J. White [and others]. – United Kingdom: iSmithers Rapra, 2009. – P. 428.
3. Le H.H. [and etc.] Online electrical conductivity as a measure to characterize the carbon black dispersion in oil containing rubber compounds with a different polarity of rubber // Rubber chemistry and technology. – 2004. – № 77. – P. 815–829.
4. Le H.H. [and etc.] Online characterization of the effect of mixing parameter on carbon black dispersion in rubber compounds using electrical conductivity // Rubber chemistry and technology. – 2004. – № 77. – P. 147–160.
5. Le H.H. [and etc.] Carbon black distribution in the components of rubber blends monitored by online measured electrical conductance // Rubber chemistry and technology. – 2006. – № 79. – P. 621–630.

6. Coran A.Y., Donet J.B. The dispersion of carbon black in rubber part I. Rapid method for assessing quality of dispersion // Rubber chemistry and technology. – 1992. – № 65. – P. 973–1041.
7. Coran A.Y., Ignatz-Hoover J., Smakula P.C. The dispersion of carbon black in rubber part IV. The kinetics of carbon black dispersion in various polymers // Rubber chemistry and technology. – 1994. – № 67. – P. 237–251.
8. Cotten G.R. Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque // Rubber chemistry and technology. – 1984. – № 57. – P. 118–133.
9. Cotten G.R. Mixing of carbon black with rubber II. Mechanism of carbon black incorporation // Rubber chemistry and technology. – 1985. – № 58. – P. 774–784.
10. Dizon E.S. Papazian L.A. The processing of filler-reinforced rubber // Rubber chemistry and technology. – 1977. – № 50. – P. 765–779.
11. Wang M. J. Effect of Polymer-filler and filler-filler interaction on dynamic properties of filled vulcanizates // Rubber chemistry and technology. – 1998. – № 71. – P. 520–589.
12. Medalia A.I. Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates // Rubber chemistry and technology. – 1978. № 51. – P. 437–523.
13. Medalia A.I. Boonstra B.B. Effect of carbon black dispersion on the mechanic properties of rubber vulcanizates // Rubber chemistry and technology. – 1963. – № 36. – P. 115–142.
14. Nakajima N., Harrell E.R. Contributions of Elastomer Behavior to Mechanisms of Carbon Black Dispersion // Rubber chemistry and technology. – 1984. – № 57. – P. 153–167.

### References

1. Hess W.M., Rubber Chemistry and Technology: July 1991, Vol. 64, no. 3, pp. 386–449.
2. Rubber technologist's handbook: in 2 volume. / Edited by J. White [and others]. – United Kingdom: iSmithers Rapra, 2009. pp. 428.
3. Le H.H., Prodanova I., Ilisch S., and Radusch Rubber Chemistry and Technology: November 2004, Vol. 77, no. 5, pp. 815–829.
4. Le H.H., Ilisch S., Jakob B., and Radusch Rubber Chemistry and Technology: March 2004, Vol. 77, no. 1, pp. 147–160.
5. Le H.H., Qamer Z., Ilisch S., and Radusch H-J. Rubber Chemistry and Technology: September 2006, Vol. 79, no. 4, pp. 621–630.
6. Coran A.Y. and Donnet J-B. Rubber Chemistry and Technology: November 1992, Vol. 65, no. 5, pp. 973–1041.
7. Coran A.Y., Ignatz-Hoover F., and Smakula P.C. Rubber Chemistry and Technology: May 1994, Vol. 67, no. 2, pp. 237–251.
8. George R. Cotten, Rubber Chemistry and Technology: March 1984, Vol. 57, no. 1, pp. 118–133.
9. George R. Cotton, Rubber Chemistry and Technology: September 1985, Vol. 58, no. 4, pp. 774–784.
10. Dizon E.S. and Papazian L.A., Rubber Chemistry and Technology: September 1977, Vol. 50, no. 4, pp. 765–779.
11. Meng-Jiao Wang, Rubber Chemistry and Technology: July 1998, Vol. 71, no. 3, pp. 520–589.
12. Medalia A.I. Rubber Chemistry and Technology: July 1978, Vol. 51, no. 3, pp. 437–523.
13. Boonstra B.B. and Medalia A.I. Rubber Chemistry and Technology: March 1963, Vol. 36, no. 1, pp. 115–142.
14. Nakajima and Harrell E.R. Rubber Chemistry and Technology: March 1984, Vol. 57, no. 1, pp. 153–167.